

ção de uma grande variedade de produtos químicos e polímeros. A oxirana mais simples, o óxido de etileno, é obtida por oxidação em fase gasosa de etileno, com ar, usando um catalisador heterogêneo de prata. Entretanto este método
5 não pode ser aplicado à olefinas com ligações C-H alílicas, devido à oxidação preferencial nesta posição, levando a uma grande variedade de produtos. A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado na indústria para obtenção de epóxidos, sendo utilizado principalmente para olefinas de
10 alto peso molecular, como os óleos vegetais, ésteres e ácidos insaturados, α -olefinas, polímeros naturais e sintéticos.

Outro método de obtenção de epóxidos é através da oxidação catalítica da olefina
15 com hidroperóxidos, utilizando metais como Mo, W, Cr, ou V como catalisadores. Há vinte anos os compostos a base de rênio eram pouco utilizados como catalisadores em reações de oxidação. Esta situação começou a ser modificada na década de oitenta e no início da de noventa, quando foram
20 propostas novas rotas sintéticas que permitiram a obtenção do CH_3ReO_3 - (MTO) através de uma maneira bem mais simples do que aquela descrita, por Beattie e Jones (Beattie, I. R. Jones, P.J., Methyltrioxorhenium. Na Air-Stable Compound Containing a Carbon-Rhenium Bond, Inorg Chem., 18 (1979)
25 pp. 23818 -2319), que obtiveram este composto acidentalmente. Sabendo-se que Re_2O_7 e SnMe_4 são eficientes como catalisador e co-catalisador para metátese de olefinas, Herrmann et al reagiu ambos em THF sob refluxo obtendo MTO como um

dos produtos (Herrmann, W.A. Fischer, R.W., Marz, D. W., Methyltrioxorhenium as Catalyst for Olefin Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) pp. 1638-1641).

Um dos problemas encontrados na utilização de MTO ou Re_2O_7 em reações de epoxidação está na baixa seletividade, devido à acidez do centro metálico que leva à formação de dióis (Warwel, S., Klass, M. R. e Sojka, M., *J. Chem. Soc, Chem. Comm.* (1991), 1578). Este problema tem sido minimizado de diferentes maneiras. Quando trabalha-se com MTO, a substituição do peróxido de hidrogênio pelo seu aduto com uréia (Adam, W. e Mitchell, C.M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 533) leva a um aumento na seletividade. O peróxido de bis(trimetilsilila) também pode ser usado como oxidante, possibilitando, além do MTO, o uso do Re_2O_7 (Yudin, A.K. e Charpless, K. B., *Chem. Comm*, 119 (1997) 11536). Em todos estes exemplos, a idéia era evitar a presença de água, já que até pouco tempo atrás acreditava-se que o sistema era eficiente apenas com peróxido de hidrogênio anidro como oxidante.

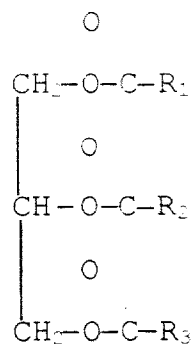
Outra alternativa é a utilização de bases externas para aumentar a seletividade. Para o MTO, quando trabalha-se com sistemas anidros (H_2O_2 em t-BuOH), a adição de bases como a bipyridina leva uma diminuição na atividade (Herrmann, W.A., Fischer, R.W., Rauch, M. U., Scherer, W. J., *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 243). Uma descoberta importante foi publicada recentemente em dois trabalhos, onde observou-se excelente atividade e seletividade trabalhando-se com H_2O_2 aquosa, na presença de excesso

de derivados de piridina (Rudolph, J, K. Reddy,,J. P. Chiang e K.B. Sharpless, Highly Efficient Epoxidation of Olefins Using Aqueous H_2O_2 and Catalytic Methyltrioxorhenium/Pyridine: Pyridine-Mediated Ligand Acceleration J.Am. Chem. Soc., 119 (1997) pp. 6189-6190).

Atualmente tem crescido o número de trabalhos envolvendo complexos de rênio como catalisador na oxidação de compostos orgânicos. A heterogeneização destes catalisadores facilita sua aplicação industrial, visto que poderiam ser facilmente separados ao término da reação, permitindo a obtenção de uma maior quantidade de produtos oxidados por mol de catalisador muito maior que no sistema homogêneo.

Herrmann et al, descreveram em uma patente a síntese de MTO (DE 3902357, 8/1990), bem como sua heterogeneização em polímeros orgânicos e aplicação em reações de oxidação de compostos orgânicos, diferentes de óleos vegetais. Crocco et al (US 5,166,372) também descreve em uma patente a aplicação de MTO e MTO/polímero na epoxidação de diversos compostos, porém, a ênfase da patente é o processo de obtenção do peróxido de hidrogênio anidro, a partir da oxidação de álcoois secundários arílicos, usando oxigênio molecular como oxidante. Naquela época acreditava-se que a presença de água prejudicaria a reação.

Dentro deste contexto, a presente invenção descreve um novo processo para oxidação de óleos vegetais do tipo:



onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquila ou insaturados contendo ou não um grupo funcional oxigenado.

Os produtos obtidos são epóxidos e dióis. Os óleos vegetais foram oxidados com CH_3ReO_3 (MTO), utilizando-se peróxido de hidrogênio aquoso (5-70%), na presença ou ausência de solventes (acetonitrila, t-butanol e álcoois alquílicos e arílicos; acetato de etila, acetona, tetra-hidrofurano, cloreto de metileno) e solventes fluorados como 2,2,2-Trifluoretanol, na presença ou ausência de bases orgânicas como $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, onde R pode ser hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado, saturado (ex: metil ou etil aminas) ou insaturado (aminas alílicas), grupo aromático (ex: piridinas), cíclico ou não cíclico, com ou sem um grupo funcional oxigênio (ex: óxido de bipyridila, ácido pirazínico, ácido picolínico), nitrogênio (ex: pirazol), enxofre ou fósforo.

O catalisador foi heterogeneizado em polímeros orgânicos contendo grupos funcionais oxigênio ou nitrogênio na cadeia. As reações foram feitas da mesma forma como para os catalisadores homogêneos. Entretanto, ao final das reações o catalisador foi removido por filtração e reutilizado em novos ciclos. Também utilizou-se como suporte peneiras moleculares organofuncionali-

zadas com aminoalquilsilanos. Estes catalisadores orgânico-funcionalizados foram, em alguns casos, transformados em bases orgânicas, como as utilizadas com o catalisador homogêneo. Outros suportes reivindicados são sólidos amorfos
5 como Al_2O_3 e $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$.

O processo descrito nesta invenção apresenta as seguintes vantagens com relação ao estado da técnica: a) o processo é mais rápido podendo ser feito à temperatura ambiente; b) utiliza-se diretamente solução aquosa 30% de peróxido de hidrogênio como oxidante,
10 obtendo-se como subproduto apenas água; c) a reação pode ser conduzida na ausência de solvente, sem perda na atividade do sistema; d) o catalisador pode ser facilmente separado dos produtos, após o término da reação, podendo ser
15 reciclado praticamente sem perda da atividade catalítica.

Segundo o presente invento, o MTO e MTO/polímero foram preparados como descrito por Herrmann et al (Herrmann, W. A. et al Angew. Chem int. Ed. Engl., 36 (1997) pp. 2652-2654).

20 Seguem-se os exemplos do presente processo, em especial no que tange à oxidação de óleo de soja com MTO homogêneo na presença de solvente.

Em um balão de 30ml foram adicionados 5g de óleo de soja, 0,65g de hexadecano como
25 padrão interno para cromatografia a gás, 0,20g de piridina, 3,30g de H_2O_2 e 10ml de CH_2Cl_2 solvente e 25mg de MTO. O sistema foi mantido sob agitação magnética, entre -5 e 80°C, em banho termostatzado por 7 horas. Em seguida, adi-

cionou-se MnO_2 , para decompor a H_2O_2 e interromper a reação. O material foi filtrado e analisado por volumetria, avaliando-se o índice de epóxido e o índice de iodo. O índice de epóxido baseia-se na síntese do ácido bromídrico pela reação do brometo de tetraetilamônio com o titulante ácido perclórico. Após reação de todos os grupos epóxido, o ácido bromídrico livre (produzido pelo excesso de ácido perclórico) altera a coloração do indicador violeta cristal, o que se considera o ponto final da reação. O resultado é expresso em % de oxigênio oxirano. O índice de iodo baseia-se na halogenação das duplas ligações nos óleos, gorduras e derivados, pela adição de solução de Bromo na presença do catalisador acetato de mercúrio II. O excesso de reagente é determinado por iodometria. O resultado é expresso em gramas de iodo por 100g de amostra.

Para identificar os principais produtos, o meio reacional foi previamente transesterificado, como descrito a seguir: em um Schlenk de 50ml, adaptado a um condensador de refluxo, adicionou-se lentamente, sob atmosfera inerte, 0,60g (26mmol) de sódio metálico e 15,0g (0,46mol) de metanol. Deixou-se sob agitação magnética por 30 minutos, até o consumo completo do sódio. Adicionou-se 3,30g (33,8 mmol) de cloridrato de guanidina, deixando-se reagir por 30 minutos sob atmosfera inerte. Em seguida, filtrou-se a vácuo o produto obtido, em um funil de placa porosa. Adicionou-se ao filtrado 75,0g de óleo vegetal oxidado e 125,0g de metanol. Refluxou-se a 75°C por 90 minutos, deixando-se em seguida resfriar à temperatura

ambiente. Lavou-se o produto em um funil de separação 3 vezes com 10ml de solução de NaCl 10%, 2 vezes com 10ml de solução de K_2CO_3 10% e 3 vezes com 10ml de água destilada. Os ésteres obtidos foram ainda tratados com $CaCl_2$ (para
5 eliminar excesso de água e álcool) e seco com $MgSO_4$. Obteve-se 100% de conversão para ambos os óleos vegetais. Este método de transesterificação que evita a formação de emulsões, está descrito em uma patente de U. Schuchardt (U. Schuchardt e O. C. Lopes intitulada, "REATOR CONTÍNUO COM
10 CATALISADORES ORGÂNICOS HETEROGEINIZADOS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VETETAIS", Bras. Pedido PI 82 02.429; CA 101: P933246 (1984).

Solventes como acetonitrila, t-butanol, acetato e etila, acetona, tetrahidrofurano e
15 solventes fluorados como 2,2,2-Trifluoretanol também foram testados. Além de piridina, utilizou-se também outras bases do tipo $NR_1R_2R_3R_4$, onde R pode ser hidrogênio, hidrocarboneto saturado, hidrocarboneto insaturado, hidrocarboneto aromático, hidrocarboneto cíclico ou não cíclico com ou sem um
20 grupo funcional oxigênio ou nitrogênio.

Para a reação efetuada nas condições acima descritas, chegou-se a um produto com índice de iodo de 5,4 e índice de epóxido 7,0.

Segue-se agora a descrição do
25 presente invento no que tange à oxidação de óleo de soja com MTO homogêneo na ausência de solvente.

Em um balão de 30ml, foram adicionados 5,0g de óleo de soja, 0,65g de hexadecano como

padrão interno para cromatografia a gás, 0,16g de pirazol, 3,30g de H_2O_2 30% e 25mg de MTO. O sistema foi mantido sob agitação magnética, entre -5 e 80°C, em banho termostatizado por 7 horas. Em seguida, adicionou-se MnO_2 , filtrou-se e
5 analisou-se por volumetria, como descrito anteriormente.

Para a reação efetuada nas condições descritas, chegou-se a um produto com índice de iodo 4,0 e índice de epóxido de 6,9.

Segue-se agora a descrição da
10 oxidação de óleo de soja com MTO heterogeneizado em polímeros orgânicos.

Em um balão de 30ml, foram adicionados 5,0g de óleo de soja, 0,65g de hexadecano como padrão interno para cromatografia a gás, 3,30g de H_2O_2 30% e
15 10ml de CH_2Cl_2 e 0,32g de MTO suportado em poli(4 vinilpiridina). O teor de MTO no polímero, determinado por espectroscopia de emissão atômica, por plasma, foi de 5%. A mistura racional foi mantida sob agitação magnética, entre -5 e 80°C, em banho termostatizado por 7 horas. Em seguida,
20 adicionou-se MnO_2 , filtrou-se e analisou-se por volumetria, como descrito anteriormente.

Também utilizou-se MTO heterogeneizado em outros polímeros orgânicos contendo grupos funcionais de oxigênio ou nitrogênio na cadeia.

25 Para a reação efetuada nas condições acima descritas, chegou-se a um produto com índice de iodo de 8,7 e índice de epóxido 5,9.

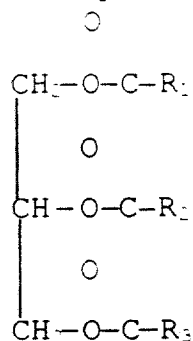
Descreve-se a seguir a descri

ção da reciclagem do MTO heterogeneizado em polímeros orgânicos, onde foi empregado um balão de 100ml, onde foram adicionados 5g de óleo de soja, 0,65g de hexadecano como padrão interno para cromatografia a gás, 3,30g de H_2O_2 30% e 10ml de CH_2Cl_2 e 0,32g de MTO suportado em poli(4 vinilpiridina). A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética, entre -5 e 80°C, em banho termostatizado por 7 horas. Retirou-se uma alíquota para análise volumétrica. Em seguida, o catalisador foi separado da fase líquida por filtração, lavado 2 vezes com THF e 2 vezes com CH_2Cl_2 e 10 seco à vácuo de 10^{-2} torr entre -5 e 80°C. O catalisador foi reutilizado em mais dois ciclos, sem perda significativa na atividade.

Segue-se a descrição da oxidação de óleo de soja com MTO heterogeneizado em MCM-41 e 15 em sólidos amorfos, em que, em um balão de 100ml, foram adicionados 5g de óleo de soja, 0,65g de hexadecano como padrão interno para cromatografia a gás, 3,30g de H_2O_2 30% e 10ml de CH_2Cl_2 e 2,5g de MTO ancorado em SiO_2 amorfa, sili- 20 calitas e MCM-41 organofuncionalizadas com 3-piridino-propiltrietoxisilinao ou em sólidos amorfos como Al_2O_3 ou $SiO_2.Al_2O_3$. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética, entre -5 e 80°C, em banho termostatizado por X horas. Retirou-se uma alíquota para análise volumétrica. Em 25 seguida, o catalisador foi separado da fase líquida por filtração, lavado 2 vezes com THF e 2 vezes com CH_2Cl_2 e seco à vácuo 10^{-2} torr à temperatura ambiente.

REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO AQUOSO CATALISADO POR CH_3ReO_3 HOMOGÊNEO E HETEROGENEIZADO, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE SOLVENTE", caracterizado pelo fato de permitir a oxidação de óleos vegetais do tipo abaixo representado



onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquila saturados ou insaturados contendo ou não um grupo funcional oxigenado, sendo que os produtos obtidos são epóxidos e dióis; os óleos vegetais são oxidados com CH_3ReO_3 (MTO), utilizando-se peróxido de hidrogênio aquoso (5-70%), na presença ou ausência de solventes que podem ser acetonitrila, t-butanol e álcoois alquílicos e arílicos; acetato de etila, acetona, tetrahidrofurano, cloreto de metileno, solventes fluorados como 2,2,2-Trifluoretanol, na presença ou ausência de bases orgânicas tais como $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, onde R pode ser hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado, saturado tal como metil ou etil aminas, ou insaturado tal como aminas alílicas, grupo aromático tal como piridinas, cíclico ou não cíclico, com ou sem um grupo funcional oxigênio tal como óxido de bipyridila, ácido pirazinóico, ácido picolínico, nitrogênio, pirazol, enxofre ou fósforo.

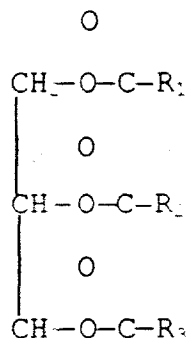
2. "PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE

ÓLEOS VEGETAIS, COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO AQUOSO CATALISADO POR CH_3ReO_3 HOMOGÊNEO E HETEROGENEIZADO, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE SOLVENTE", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador foi heterogeneizado em polímeros orgânicos contendo grupos funcionais oxigênio ou nitrogênio na cadeia; sendo empregadas peneiras moleculares organofuncionalizadas com aminocalquilsilanos e sólidos amorfos como $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 .

3. "PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE
10 ÓLEOS VEGETAIS, COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO AQUOSO CATALISADO POR CH_3ReO_3 HOMOGÊNEO E HETEROGENEIZADO, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE SOLVENTE", segundo o reivindicado em 1 e 2, caracterizado pelo fato de que os aminosilanos podem ser transformados em gases orgânicas.

RESUMO

"PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO AQUOSO CATALISADO POR CH_3ReO_3 HOMOGÊNEO E HETEROGENEIZADO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE SOLVENTE", sendo que o referido processo permite a oxidação de óleos vegetais do tipo abaixo representado:



onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquila saturados ou insaturados contendo ou não um grupo funcional oxigenado, sendo que os produtos obtidos são epóxidos e dióis; os óleos vegetais são oxidados com CH_3ReO_3 (MTO), utilizando-se peróxido de hidrogênio aquoso (5-70%), na presença ou ausência de solventes que podem ser acetonitrila, t-butanol e álcoois alquílicos e arílicos; acetato de etila, acetona, tetrahidrofurano e cloreto de metileno, na presença ou ausência de bases orgânicas tais como $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, onde R pode ser hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado, saturado tal como metil ou etil aminas, ou insaturado tal como aminas alílicas, grupo aromático tal como piridinas, cíclico ou não cíclico, com ou sem um grupo funcional oxigênio tal como óxido de bipyridila, ácido pirazinóico, ácido picolínico, nitrogênio, pirazol, enxofre ou fósforo.